

538474

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/058689 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 263/10, 265/14, B01J 10/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014290 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Dezember 2003 (16.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 61 187.4 20. Dezember 2002 (20.12.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WÖLFERT, Andreas [DE/DE]; Kärlegartenstr. 12, 74906 Bad Rappenau (DE). PALLASCH, Hans-Jürgen [DE/DE]; Neugasse 23 b, 67169 Kallstadt (DE). STROEFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). PENZEL, Ulrich [DE/DE]; Winzergasse 12, 01945 Tettau (DE). DEBERDT, Filip [BE/BE]; Watertorenstraat 13, B-2812 Muizen (BE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ISOCYANATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing isocyanates by reacting amines with phosgene. Said method is characterized by the fact that the phosgene-containing feedstock flow has a hydrogen chloride content of more than 0.8 percent by weight.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, dass der phosgenhaltige Eduktstrom einen Massengehalt an Chlorwasserstoff von mehr als 0,8 Massen-% aufweist.



WO 2004/058689 A1

## Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten

### Beschreibung

5

Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, dass der phosgenhaltige Eduktstrom einen Massengehalt an Chlorwasserstoff (nachfolgend als HCl bezeichnet) von mehr als 0,8 Massen-% aufweist.

10

Es sind in der Literatur bereits verschiedene Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen beschrieben.

- 15 US 3,234,253 beschreibt ein zweistufiges kontinuierliches Verfahren, bei dem nach der Vermischung von Amin und Phosgen auf der ersten Stufe anschließend bei der Heißphosgenierung auf der zweiten Stufe nachträglich HCl und Phosgen zur Steigerung der Ausbeute eingeleitet wird. Nachteilig an diesem Verfahren sind die  
20 technisch erreichbaren Ausbeuten.

- WO 96/16028 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, gekennzeichnet durch einstufige Reaktionsführung hinsichtlich der Temperatur, Verwendung von Isocyanat als Lösungsmittel für das Phosgen, wobei der Chlorgehalt des Isocyanats kleiner als 2 % ist. Für die Phosgenierung kann ein Rohrreaktor eingesetzt werden. Nachteilig an dem Verfahren ist, dass das Isocyanat kontinuierlich in die Reaktionszone zurückgeführt wird, wo es in Anwesenheit des freienamins zu  
25 Harnstoffen reagieren kann, die als Feststoff ausfallen. Der stabile Betrieb eines derartigen Verfahrens ist aber durch die Feststoffproblematik gefährdet. Durch die hohe im Kreis geführte Menge Isocyanat ergibt sich ein relativ großes Reaktionsvolumen, was mit einem unerwünscht hohen apparativen Aufwand verbunden  
30 ist.  
35 ist.

- US 4,581,174 beschreibt die kontinuierliche Herstellung von organischen Mono- und/oder Polyisocyanaten durch Phosgenierung des primären Amins in einem Mischkreis unter teilweiser Rückführung der isocyanathaltigen Reaktionsmischung, wobei der HCl-Anteil in der rückgeführten Mischung kleiner als 0,5 % ist. Auch hier gilt, dass die kontinuierliche Rückführung des Isocyanates in die Reaktionszone mit freiem Amin die Harnstoffbildung fördert. Der ausfallende Harnstoff gefährdet den stabilen Betrieb  
40 des Verfahrens.  
45

GB 737 442 beschreibt die Rückgewinnung von Phosgen aus der Isocyanatsynthese. Das rückgewonnene Phosgen hat einen HCl-Gehalt von 0,5 bis 0,7 %.

5 EP 322 647 beschreibt die kontinuierliche Herstellung von Mono- oder Polyisocyanaten durch Verwendung einer Ringlochdüse. In dem Verfahren wird durch eine gute Vermischung von Amin und Phosgen eine gute Ausbeute erreicht. Nachteilig ist die Vestopfungs-  
neigung der Aminzuführungsbohrungen.

10

Es ist bekannt, dass eine gute Vermischung zur Verbesserung der Ausbeute beiträgt. Deshalb gibt es genügend Ansätze, in denen wie in EP 322 647 beschrieben, durch Verbesserung der Vermischung die Ausbeute zu verbessern. Eine Verbesserung der Vermischung wird

15 üblicherweise durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeiten erreicht. Dies ergibt bei einem durch die Stöchiometrie des Verfahrens vorgegebenen Volumenstrom durch die Vermischungsapparatur eine Verkleinerung der Eintrittsöffnungen und Durchtrittsbreiten für die eintretenden Ströme. Je kleiner aber die Eintritts-

20 öffnungen und Durchtrittsbreiten in die Vermischungsapparatur sind, desto höher ist die Verstopfungsgefahr.

Es ist weiterhin bekannt, dass die Verwendung eines hohen Phosgenüberschusses gegenüber dem verwendeten Amin zu hohen Selektivitäten bezüglich des hergestellten Isocyanates führt und somit  
25 einen entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens hat. Mit zunehmendem Verhältnis von Phosgen zu Aminogruppen steigt tendenziell der Phosgen-Hold-up der Anlage und das Anlagenvolumen. Andererseits wird aufgrund der Giftigkeit  
30 von Phosgen ein möglichst geringer Phosgen-Hold-Up und ein möglichst kompakter Bau der Anlage angestrebt. Dies stellt gleichzeitig eine Reduzierung der Investitionskosten der Anlage und somit eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens dar.

35

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten bereitzustellen, welches es gestattet, dass die resultierenden Reaktionen unter hoher Selektivität und hoher  
Raum-Zeit-Ausbeute und hoher Betriebsstabilität durchgeführt werden,  
40 den, so dass das Verfahren räumlich kompakt aufgebaut werden kann und wirtschaftlich betrieben werden kann.

Insbesondere war es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten bereit zu stellen, welches gegenüber den  
45 bereits beschriebenen Verfahren eine Verbesserung der Ausbeute ermöglicht. Dabei war es die Aufgabe der Erfindung, die Verbesse-

zung der Ausbeute unabhängig von der Verbesserung der Vermischung zu erreichen.

Es wurde nun gefunden, dass das Verfahren hinsichtlich seiner Ausbeute verbessert werden kann, wenn die zur Vermischung mit der Aminlösung eingesetzte Phosgenlösung einen HCl-Gehalt von mehr als 0,8 Massen-% aufweist. Insbesondere konnte das Ausmaß der Harnstoffbildung während der Phosgenierung durch einen Gehalt von mehr als 0,8 Massen-% von HCl bezogen auf das Gemisch von Phosgen und HCl vor der Vermischung von Aminlösung und Phosgen bzw. Phosgenlösung reduziert werden.

Der technische Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist deshalb überraschend, weil während der Reaktion der Isocyanatbildung HCl in erheblichen Mengen gebildet wird. Bei der Umsetzung reagiert das Phosgen zunächst mit den Aminogruppen zum sogenannten Carbamoylchlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Die Carbamoylchloridgruppe setzt sich dann unter weiterer Abspaltung von Chlorwasserstoff zur Isocyanatgruppe um.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, dass der phosgenhaltige Eduktstrom einen Massengehalt an Chlorwasserstoff von mehr als 0,8 Massen-% aufweist.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Phosgen, wobei das Phosgen einen Massengehalt an Chlorwasserstoff von mehr als 0,8 Massen-% aufweist, zur Herstellung von Isocyanaten durch Phosgenierung von primären Aminen.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung eine Produktionsanlage zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen, aufgebaut aus einer Aminvorlage, einer Phosgenvorlage, einer Mischvorrichtung, einem Reaktor und einer Aufarbeitungs- vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass der aus der Phosgenvorlage in die Mischvorrichtung eingespeiste phosgenhaltige Eduktstrom einen Massengehalt an Chlorwasserstoff von mehr als 0,8 Massen-% aufweist.

Es ist erfindungswesentlich, dass das zur Umsetzung benötigte und zugeführte Phosgen (=zugeführter phosgenhaltiger Eduktstrom) einen Massengehalt an Chlorwasserstoff von mehr als 0,8 Massen-% aufweist. Bevorzugt weist der phosgenhaltige Eduktstrom einen Massengehalt an Chlorwasserstoff von 1,3 % bis 15 Massen-%, mehr bevorzugt von 1,7 % bis weniger als 10-Massen-%, besonders bevorzugt von 2 bis weniger als 7 Massen-% auf. Dabei bezieht sich die Angabe in Massenprozenten auf die Summe des Phosgenstromes und

des HCl-Stromes. Dieser Bezugstrom enthält ausdrücklich nicht die Masse der Lösungsmittels, falls der phosgenhaltige Strom zur Reaktions- oder Mischeinrichtung noch zusätzlich eines oder mehrere Lösungsmittel enthält.

5

Es ist weiterhin bevorzugt, dass der Phosgenstrom, welcher der Vermischung von Amin- und Phosgenstrom zugeführt wird, bereits die oben angegebene Menge an HCl enthält. Die Menge an HCl sollte nicht erst, wie in US 3,234,253 dargestellt, nachträglich in das  
10 Reaktionsgemisch von Amin und Phosgen eingeführt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Vermischung der Reaktanten in einer Mischeinrichtung, die sich durch eine hohe Scherung des durch die Mischeinrichtung geführten Reaktionsstromes  
15 auszeichnet. Bevorzugt werden als Mischeinrichtung eine Rotationsmischeinrichtung, eine Mischpumpe oder eine Mischdüse verwendet, die dem Reaktor vorangestellt ist. Besonders bevorzugt wird eine Mischdüse verwendet. Die Mischzeit in dieser Mischeinrichtung beträgt üblicherweise 0,0001 s bis 5 s, bevorzugt 0,0005  
20 bis 4 s, besonders bevorzugt 0,001 s bis 3 s. Als Mischzeit ist diejenige Zeit zu verstehen, die von dem Beginn des Mischvorgangs vergeht, bis 97,5 % der Fluidelemente des erhaltenen Gemisches einen Mischungsbruch haben, der bezogen auf den Wert des theoretischen Endwerts des Mischungsbruchs des erhaltenen Gemisches  
25 beim Erreichen des Zustandes perfekter Mischung weniger als 2,5 % von diesem Endwert des Mischungsbruchs abweichen. (zum Konzept des Mischungsbruchs siehe z.B. J.Warnatz, U.Maas, R.W. Dibble: Verbrennung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1997, 2. Auflage, S. 134).

30

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung von Amin mit Phosgen bei Absolutdrücken von 0,9 bar bis 400 bar, bevorzugt von 1 bis 200 bar, besonders bevorzugt von 1,1 bis 100 bar, ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 40 bar und insbesondere von 2 bis 20 bar. Das molare Verhältnis von Phosgen zu  
35 eingesetzten Aminogruppen beträgt im allgemeinen 1,1 : 1 bis 12 : 1, bevorzugt von 1,25:1 bis 10:1, besonders bevorzugt von 1,5:1 bis 8:1 und ganz besonders bevorzugt von 2:1 bis 6:1. Die Gesamtverweilzeit in den Reaktoren beträgt in allgemeinen  
40 10 Sekunden bis 15 Stunden, bevorzugt 3 min bis 12 h. Die Umsetzungstemperatur beträgt im allgemeinen von 25 bis 260°C, bevorzugt von 35 bis 240°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Herstellung  
45 alle gängigen aliphatischen und aromatischen Isocyanate, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Isocyanate. Bevorzugt werden beispielsweise monomeres Methylen-di(phenylisocyanat) (m-MDI)

oder polymeres Methylen-di(phenylisocyanat (p-MDI), Toluylen-diisocyanat (TDI), R,S-1-Phenylethylisocyanat, 1-Methyl-3-phenylpropylisocyanat, Naphthyl-diisocyanat (NDI), n-Pentylisocyanat, 6-Methyl-2-heptan-isocyanat, Cyclopentylisocyanat, Hexamethylen-  
5 diisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Di-isocyanato-methyl-cyclohexan (H<sub>6</sub>TDI), Xylendiisocyanat (XDI), Di-isocyanato-cyclohexan (t-CHDI), Di-(isocyanato-cyclohexyl)-methan (H<sub>12</sub>MDI).

Besonders bevorzugt wird das Verfahren zur Herstellung von TDI,  
10 m-MDI, p-MDI, HDI, IPDI, H<sub>6</sub>TDI, H<sub>12</sub>MDI, XDI, t-CHDI und NDI, insbesondere zur Herstellung von TDI, m-MDI, p-MDI eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst kontinuierliche, halbkontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren. Bevorzugt sind  
15 kontinuierliche Verfahren.

Die Herstellung der Isocyanate erfolgt üblicherweise durch Umsetzung des entsprechenden primären Amins mit einem Überschuß an Phosgen. Dabei findet dieser Prozess bevorzugt in der flüssigen  
20 Phase statt.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein zusätzliches inertes Lösungsmittel beigesetzt werden. Dieses zusätzliche inerte Lösungsmittel ist üblicherweise ein organisches Lösungsmittel  
25 oder Gemische davon. Dabei sind Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Toluol, Hexan, Diethylisophthalat (DEIP), Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF), Benzol und deren Gemische bevorzugt. Auch kann das Isocyanat, das in der Anlage hergestellt wird als Lösungsmittel verwendet werden. Besonders  
30 bevorzugt ist Chlorbenzol und Dichlorbenzol, sowie Toluol.

Der Gehalt an Amin im Gemisch Amin/Lösungsmittel beträgt üblicherweise zwischen 1 und 50 Massen-%, bevorzugt zwischen 2 und 40 Massen-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 30 Massen-%.  
35

Nach der Reaktion wird das Stoffgemisch bevorzugt mittels Rektifikation in Isocyanat(e), Lösungsmittel, Phosgen und Chlorwasserstoff aufgetrennt. Geringe Mengen von Nebenprodukten, die im Isocyanat(e) verbleiben, können mittels zusätzlicher Rektifikation  
40 oder auch Kristallisation vom erwünschten Isocyanat(e) getrennt werden.

Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen kann das Produkt inertes Lösungsmittel, Carbamoylchlorid und/oder Phosgen enthalten und  
45 nach den bekannten Methoden weiterverarbeitet werden.

Nach beendeter Reaktion werden üblicherweise der gebildete Chlorwasserstoff und das überschüssige Phosgen aus der Reaktionsmischung durch Destillation oder durch Strippung mit einem Inertgas abgetrennt. Das Chlorwasserstoff/Phosgengemisch wird üblicherweise durch Destillation (FR 1 469 105 ) oder durch Wäsche mit einem Kohlenwasserstoff in Chlorwasserstoff und Phosgen getrennt, wobei der Aufwand für die Trennung von HCl und Phosgen durch die Reinheitsanforderungen an die HCl bzw and das Phosgen bestimmt wird. Hierbei ist der Gehalt an Phosgen im HCl und der Gehalt an HCl im Phosgen zu unterscheiden. Das so erhaltene, vom HCl befreite Phosgen wird mit frischem Phosgen aus der Phosgensynthese vermischt und wieder der Reaktion zur Herstellung des Isocyanates zugeführt.

Je nach Betriebsweise der Anlage enthält der phosgenhaltige Strom, der der Reaktions- oder Mischeinrichtung zugeführt wird neben Phosgen und den erwähnten Anteilen HCl auch noch das Lösungsmittel, in dem die Phosgenierung durchgeführt wird. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Trennung des Phosgens und des Chlorwasserstoffs mittels Wäsche mit dem Lösungsmittel durchgeführt wird.

Der erfindungsgemäße Gehalt an HCl im Phosgen läßt sich dadurch einstellen, dass man den abgetrennten HCl-Strom zumindest teilweise wieder mit dem Phosgenstrom vereinigt, oder dadurch, dass man an die Reinigung des Phosgenstromes geringere Anforderungen hinsichtlich der Spezifikation des HCl-Gehaltes stellt. Bevorzugt wird der HCl-haltige Phosgenstrom durch geringe Spezifikation und die Aufreinigung des Phosgenstromes erreicht. Z.B. wird in FR 1 469 105 die destillative Trennung von HCl und Phosgen beschrieben. Dies wird üblicherweise dadurch erreicht, dass man das HCl und Phosgen enthaltende Gemisch in der Mitte zwischen Abtriebsteil und Verstärkungsteil einer Destillationskolonne zueführt. Die erfindungsgemäße Ausführung ist dann die Auftrennung des HCl und Phosgen enthaltenden Gemisches in einer reinen Verstärkungsschaltung ohne Abtriebsteil, bei der der HCl und Phosgen enthaltende Gasstrom in den Sumpf der Kolonne eingeleitet wird. Eine weitere erfindungsgemäße Ausführung ist die Verwendung einer Kolonne zur Trennung von HCl und Phosgen enthaltenden Gemischen, bei denen der Verstärkungsteil mindestens doppelt so viele Stufen umfasst wie der Abtriebsteil, bevorzugt mindestens drei mal so viele Stufen umfasst wie der Abtriebsteil und ganz besonders bevorzugt mindestens 4 mal so viele Stufen wie der Abtriebsteil hat. Erfindungsgemäß kann die Auftrennung des HCl und Phosgen enthaltenden Gemisches dadurch unterstützt werden, dass der Rück-

lauf im Verstärkungsteil Lösemittel enthält. Bevorzugt wird dazu am Kopf der HCl/Phosgen-Trennung ein Lösemittelstrom aufgegeben.

Gleichzeitig wird durch den erfindungsgemäßen Verzicht auf die  
 5 aufwendige Trennung von HCl- und Phosgen der Phosgen-Hold-Up in der Anlage reduziert, da der vorrangig Phosgen enthaltende Abtriebsteil der Kolonne zur HCl-Phosgen-Trennung entfällt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Produktionsanlage, die  
 10 zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist. Eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Produktionsanlage soll anhand eines allgemeinen Verfahrensschemas gemäß Figur 1 näher erläutert werden. In Figur 1 bedeutet:

- |    |       |   |
|----|-------|---|
| 15 | I     | Phosgenvorlage  |
|    | II    | Aminvorlage   |
|    | III   | Mischvorrichtung  |
|    | V     | Reaktor   |
|    | VI    | Erste Aufbereitungsvorrichtung  |
| 20 | VII   | Zweite Aufbereitungsvorrichtung   |
|    | VIII  | Isocyanatvorlage  |
|    | IX    | Phosgenaufarbeitung   |
|    | X     | Lösungsmittelaufarbeitung   |
|    | 1     | Zufuhr phosgenhaltiger Eduktstrom   |
| 25 | 2     | Zufuhr aminhaltiger Eduktstrom  |
|    | 3     | Zufuhr inertes Lösungsmittel  |
|    | 4     | Abgetrennter Chlorwasserstoff, Phosgen, inertes Lösungsmittel, und geringe Mengen Isocyanat |
|    | 5     | Rückgeführter Isocyanatstrom (optional)   |
| 30 | 6     | Ausgetragener Chlorwasserstoff  |
|    | 7     | Abgetrenntes Isocyanat  |
|    | 8, 11 | Abgetrenntes inertes Lösungsmittel  |
|    | 9     | Aufgearbeitetes inertes Lösungsmittel   |
|    | 10    | Aufgearbeitetes Phosgen   |

35 Das Amin aus der Aminvorlage II und Phosgen, aus der Phosgenvorlage I werden in einer geeigneten Mischvorrichtung III vermischt. In einer optionalen Ausführungsform wird zusätzlich das Gemisch aus Amin und Phosgen mit rückgeführten Isocyanat als Lösungs-  
 40 mittel vermischt. Nach dem Vermischen wird das Gemisch in einen Reaktor V überführt. Ebenfalls sind Vorrichtungen verwendbar, die sowohl Misch- als auch Reaktionsvorrichtung darstellen, beispielsweise Rohrreaktoren mit angeflanschten Düsen.

45 In der Aufbereitungsvorrichtung VI wird üblicherweise vom Isocyanatstrom Chlorwasserstoff und gegebenenfalls inertes Lösungsmittel und/oder geringe Anteile des Isocyanatstroms abgetrennt.



In der optionalen Aufbereitungsvorrichtung VII wird bevorzugt inertes Lösungsmittel abgetrennt und anschließend aufgearbeitet (X) und der Aminvorlage II wieder zugeführt. Beispielsweise können übliche Destillationseinheiten die Aufbereitungs-  
5 tungen darstellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren bringt den Vorteil mit sich, dass eine Erhöhung der Ausbeute erreicht wird. Gleichzeitig lässt sich der Phosgen-Hold-Up in der Auftrennung der HCl und Phosgen ent-  
10 haltenden Ströme durch Vereinfachung des Prozesses reduzieren.

Beispiel (Phosgenierung des freienamins unter Verwendung von Chlorwasserstoff-haltigem Phosgen)

15 In einer Rührautoklavenapparatur wurde eine Lösung bestehend aus 0,16 kg Phosgen und 0,018 kg Monochlorbenzol (MCB) bei einer Temperatur von 5°C vorgelegt. Die Lösung wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff (HCl) bei 5°C und einem Druck von 8 bar mit HCl gesättigt. Dies entspricht einem HCl-Massengehalt in der Mischung  
20 von Phosgen, HCl und MCB von 11 Massen-%. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 10 min unter Rühren 0,116 kg einer Lösung zugepumpt, die zu 10 Gewichts-% aus 1,6-Hexamethylendiamin und zu 90 Gewichts-% aus MCB bestand und eine Temperatur von 25°C hatte. Die Reaktionsmischung wurde in der Rührautoklavenapparatur auf  
25 155°C aufgeheizt. Der Druck in der Apparatur wurde durch kontinuierliches Nachdosieren eines Phosgen-HCl-Gasstromes, der zu 2 Massen-% aus HCl bestand, mit einem Gesamtmassenstrom von 0,05 kg/h bei gleichzeitigem Ablassen von Reaktionsgasen bei 4,5 bar absolut gehalten. Nach 7 h ergab sich eine klare Lösung.  
30 Nach Abkühlen und Entspannen wurde das restliche Phosgen mit Stickstoff aus der Lösung gestrippt. Die Ausbeute an Hexamethylendiisocyanat betrug 92 % der Theorie.

Vergleichsbeispiel ohne HCl-Zugabe im Phosgen

35 In einer Rührautoklavenapparatur wurde eine Lösung bestehend aus 0,16 kg Phosgen mit einem HCl-Gehalt von 0,5 Massen-% und 0,018 kg Monochlorbenzol (MCB) bei einer Temperatur von 5°C vorgelegt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 10 min unter  
40 Rühren 0,116 kg einer Lösung zugepumpt, die zu 10 Gewichts-% aus 1,6-Hexamethylendiamin und zu 90 Gewichts-% aus MCB bestand und eine Temperatur von 25°C hatte. Die Reaktionsmischung wurde in der Rührautoklavenapparatur auf 155°C aufgeheizt. Der Druck in der Apparatur wurde durch kontinuierliches Nachdosieren eines  
45 Phosgen-HCl-Gasstromes, der zu 0,5 Massen-% aus HCl bestand, mit einem Gesamtmassenstrom von 0,05 kg/h bei gleichzeitigem Ablassen von Reaktionsgasen bei 4,5 bar absolut gehalten. Nach 7 h ergab

sich eine klare Lösung, in der noch vereinzelte Feststoffflocken enthalten waren. Nach Abkühlen und Entspannen wurde das restliche Phosgen mit Stickstoff aus der Lösung gestrippt. Die Ausbeute an Hexamethylen-diisocyanat betrug 77 % der Theorie.

5

10

15

20

25

30

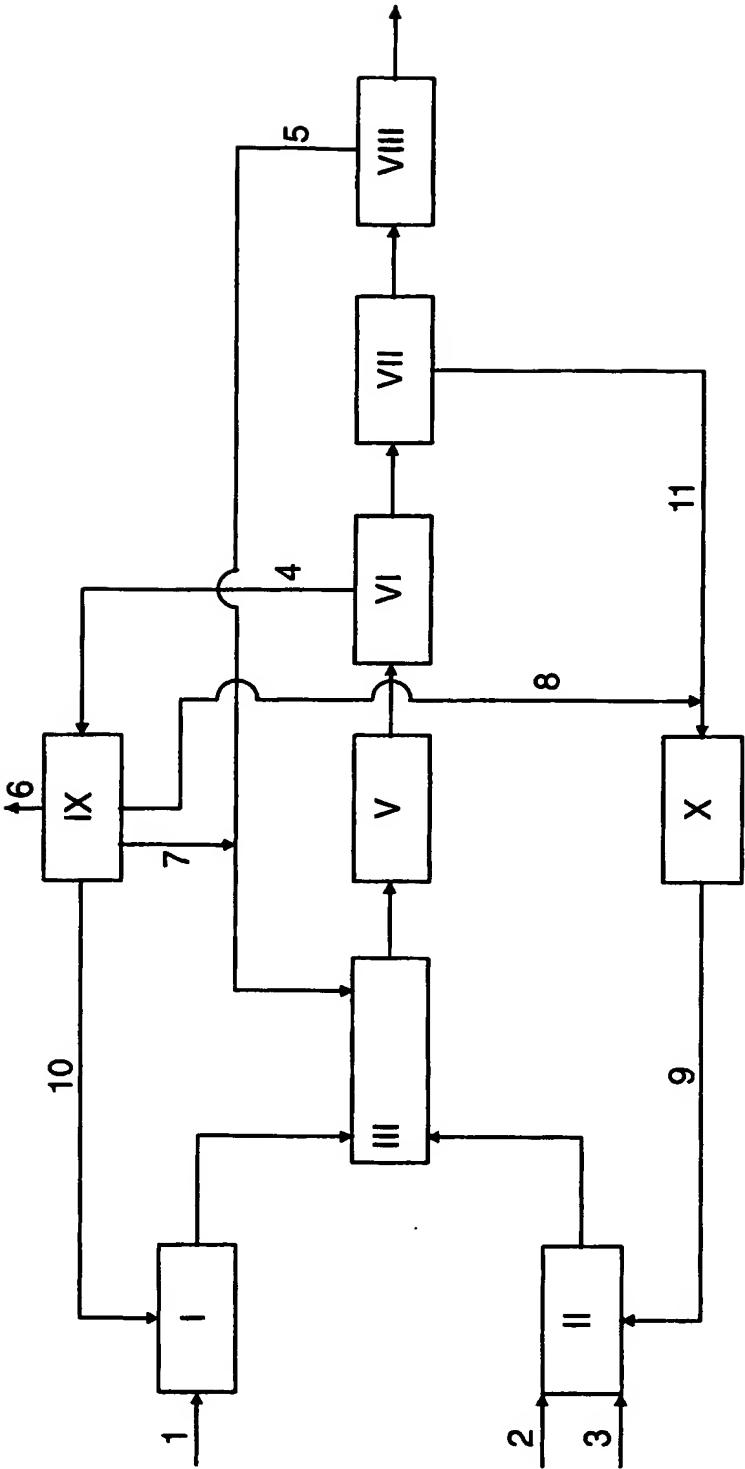
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von  
5 Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, dass der phosgen-  
haltige Eduktstrom einen Massengehalt an Chlorwasserstoff von  
mehr als 0,8 Massen-% aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der  
10 phosgenhaltige Eduktstrom einen Massengehalt an Chlorwasser-  
stoff von 1,3 % bis 15 % aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
15 dass der phosgenhaltige Eduktstrom mit einem aminhaltigen  
Eduktstrom in einer Mischzeit von 0,0001 Sekunden bis 5  
Sekunden vermischt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
20 zeichnet, dass es zur Herstellung von TDI, m-MDI, p-MDI, HDI,  
IPDI, H6TDI, H12MDI, XDI, t-CHDI und NDI eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass die Umsetzung in einem Temperaturbereich von  
25 bis 260 °C und bei Absolutdrücken von 0,9 bar bis 400 bar  
25 durchgeführt wird, wobei das molare Verhältnis von Phosgen zu  
eingesetzten Aminogruppen 1,1 : 1 bis 12 : 1 beträgt.
6. Verwendung von Phosgen, wobei das Phosgen einen Massengehalt  
30 an Chlorwasserstoff von mehr als 0,8 Massen-% aufweist, zur  
Herstellung von Isocyanaten durch Phosgenierung von primären  
Aminen.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es  
35 die Herstellung von Isocyanaten in einem kontinuierlichen  
Verfahren durchgeführt wird und die Umsetzung von Phosgen mit  
Amin in der Flüssigphase erfolgt.
8. Produktionsanlage zur Herstellung von Isocyanaten durch  
40 Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen, aufgebaut aus  
einer Aminvorlage, einer Phosgenvorlage, einer Mischvor-  
richtung, einem Reaktor und einer Aufarbeitungsvorrichtung,  
dadurch gekennzeichnet, dass der aus der Phosgenvorlage in  
die Mischvorrichtung eingespeiste phosgenhaltige Eduktstrom  
45 einen Massengehalt an Chlorwasserstoff von mehr als 0,8 Mas-  
sen-% aufweist.



Figur 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/14290

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C263/10 C07C265/14 B01J10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/54289 A (DEN ABEEL PETER VAN ; PEE WILLY VAN (BE); NEVEJANS FILIP (BE); SCHW) 28 October 1999 (1999-10-28) *Zusammenfassung; Seiten 6, 7 und 9 und die Ansprüche*	1-8
X	US 3 631 092 A (KAN PETER T ET AL) 28 December 1971 (1971-12-28) the whole document	1-8
X	US 5 925 783 A (SUNDERMANN RUDOLF ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) the whole document	1-8
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 2004

Date of mailing of the international search report

10/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lorenzo Varela, M.J.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/14290

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 234 253 A (DU PONT DE NEMOURS) 8 February 1966 (1966-02-08) *Spalte 1, Zeilen 53-72; Spalte 3, Zeilen 58-75; Spalte 5; die Beispiele und die Ansprüche*	1-8
A	DE 17 68 439 A (GNI I PI ASOTNOJ PROMISCHLENNO) 18 November 1971 (1971-11-18) *Seite 1, erster Absatz; Seiten 6-8; die Ansprüche und die Zeichnung*	8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 03/14290

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9954289	A	28-10-1999	DE 19817691 A1	28-10-1999
			CA 2329655 A1	28-10-1999
			CN 1298385 T	06-06-2001
			DE 59907200 D1	06-11-2003
			WO 9954289 A1	28-10-1999
			EP 1073628 A1	07-02-2001
			JP 2003522725 T	29-07-2003
			US 6576788 B1	10-06-2003
US 3631092	A	28-12-1971	BE 745439 A1	04-08-1970
			DE 2005309 A1	13-08-1970
			FR 2032755 A5	27-11-1970
			GB 1275547 A	24-05-1972
			NL 7001475 A	07-08-1970
US 5925783	A	20-07-1999	DE 19521800 A1	23-05-1996
			AT 183497 T	15-09-1999
			BR 9510351 A	23-12-1997
			CA 2204403 A1	30-05-1996
			CN 1163608 A ,B	29-10-1997
			CZ 9701253 A3	16-07-1997
			DE 59506651 D1	23-09-1999
			WO 9616028 A1	30-05-1996
			EP 0792263 A1	03-09-1997
			ES 2137545 T3	16-12-1999
			HU 77473 A2	28-05-1998
			JP 10508859 T	02-09-1998
			PL 320110 A1	15-09-1997
			RU 2162840 C2	10-02-2001
			SI 792263 T1	31-10-1999
			SK 58597 A3	05-11-1997
			ZA 9509751 A	29-05-1996
US 3234253	A		NONE	
DE 1768439	A	18-11-1971	DE 1768439 A1	18-11-1971

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intt      28 Aktenzeichen  
PCT/EP 03/14290

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7    C07C263/10    C07C265/14    B01J10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7    C07C    B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/54289 A (DEN ABEEL PETER VAN ;PEE WILLY VAN (BE); NEVEJANS FILIP (BE); SCHW) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) *Zusammenfassung; Seiten 6, 7 und 9 und die Ansprüche*	1-8
X	US 3 631 092 A (KAN PETER T ET AL) 28. Dezember 1971 (1971-12-28) das ganze Dokument	1-8
X	US 5 925 783 A (SUNDERMANN RUDOLF ET AL) 20. Juli 1999 (1999-07-20) das ganze Dokument	1-8
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lorenzo Varela, M.J.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: ales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14290

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich <u>unter</u> Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 234 253 A (DU PONT DE NEMOURS) 8. Februar 1966 (1966-02-08) *Spalte 1, Zeilen 53-72; Spalte 3, Zeilen 58-75; Spalte 5; die Beispiele und die Ansprüche*	1-8
A	DE 17 68 439 A (GNI I PI ASOTNOJ PROMISCHLENNO) 18. November 1971 (1971-11-18) *Seite 1, erster Absatz; Seiten 6-8; die Ansprüche und die Zeichnung*	8

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter  
les Aktenzeichen

PCT/EP 03/14290

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9954289	A	28-10-1999	DE	19817691 A1	28-10-1999
			CA	2329655 A1	28-10-1999
			CN	1298385 T	06-06-2001
			DE	59907200 D1	06-11-2003
			WO	9954289 A1	28-10-1999
			EP	1073628 A1	07-02-2001
			JP	2003522725 T	29-07-2003
			US	6576788 B1	10-06-2003
US 3631092	A	28-12-1971	BE	745439 A1	04-08-1970
			DE	2005309 A1	13-08-1970
			FR	2032755 A5	27-11-1970
			GB	1275547 A	24-05-1972
			NL	7001475 A	07-08-1970
US 5925783	A	20-07-1999	DE	19521800 A1	23-05-1996
			AT	183497 T	15-09-1999
			BR	9510351 A	23-12-1997
			CA	2204403 A1	30-05-1996
			CN	1163608 A ,B	29-10-1997
			CZ	9701253 A3	16-07-1997
			DE	59506651 D1	23-09-1999
			WO	9616028 A1	30-05-1996
			EP	0792263 A1	03-09-1997
			ES	2137545 T3	16-12-1999
			HU	77473 A2	28-05-1998
			JP	10508859 T	02-09-1998
			PL	320110 A1	15-09-1997
			RU	2162840 C2	10-02-2001
			SI	792263 T1	31-10-1999
			SK	58597 A3	05-11-1997
			ZA	9509751 A	29-05-1996
US 3234253	A		KEINE		
DE 1768439	A	18-11-1971	DE	1768439 A1	18-11-1971